

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56057254 A**

(43) Date of publication of application: **19.05.81**

(51) Int. Cl. **H01M 2/08**

(21) Application number: **54132324**

(22) Date of filing: **12.10.79**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KIZAWA TOSHIAKI
KAJIKAWA YOJI
KAWAUCHI SHOSUKE
OISHI HIROFUMI**

(54) NONAQUEOUS-ELECTROLYTE BATTERY

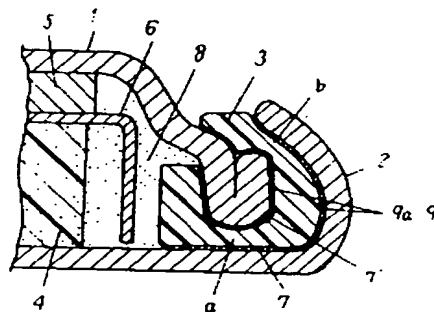
(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the resistance to liquid leakage and lengthen the preservation time of a nonaqueous-electrolyte battery by using a sealing compound which is made of a pitch added with a given amount of either a nondrying mineral oil or a nondrying plant oil.

CONSTITUTION: A lithium negative-electrode 5 is subjected to pressure welding to be connected to a sealing case 1 which also serves as a negative terminal. A separator 6 and a molded positive mixture 4 which is made of graphite fluoride or the like are placed on the negative electrode 5, and the case 1 is charged with a nonaqueous electrolyte 8. Next, a sealing ring 3 is interposed between the sealing plate 1 and a battery case 2 which also serves as a positive terminal to hermetically seal the battery, and the whole constitutes a nonaqueous-electrolyte battery. At this point, a sealing agent 9a with pliability and adhesiveness is laid both on the surface 7 of the sealing ring 3 which touches the positive case 2 and the surface 7' of the sealing ring 3 which touches the sealing plate 1. The sealing agent 9a consists of a pitch which is added

with 5@20wt% of either a nondrying mineral oil or a nondrying plant oil.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—57254

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 2/08

識別記号

庁内整理番号
6412—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 非水電解液電池

⑮ 特 願 昭54—132324

⑯ 出 願 昭54(1979)10月12日

⑰ 発 明 者 木沢敏明
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 梶川陽二
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 川内晶介
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 発 明 者 大石裕文
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉑ 出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006番地

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液電池

2、特許請求の範囲

- (1) 端子部材と、絶縁性封口部材との間に、ビッチを主成分としこれに5～20重量%の不乾性鉱物油又は不乾性植物油を混合した封止剤を介在したことを特徴とする非水電解液電池。
- (2) 前記封止剤が正、負いずれか一方極の端子を兼ねた電池ケースと絶縁封口リングとの間、及び他方極の端子を兼ねた封口板と前記絶縁性ガスケットとの間にそれぞれ介在している特許請求の範囲第1項記載の扁平型非水電解液電池。
- (3) 前記封止剤が、正、負いずれか一方極の端子を兼ねた電池ケースと絶縁封口板との間、及び絶縁封口板とこれにかしめつけた他方極端子であるかしめ鉋との間にそれぞれ介在している特許請求の範囲第1項記載の円筒型非水電解液電池。
- (4) 前記封止剤が、正、負いずれか一方極の端子を兼ねた電池ケースとスリーブ状絶縁封口体との

間、及び他方極端子を兼ねた集電棒と前記スリーブ状絶縁体との間にそれぞれ介在されている特許請求の範囲第1項記載の細型非水電解液電池。

3、発明の詳細な説明

本発明は、リチウム、マグネシウム、カリウム等の活性軽金属を負極活物質とし、フッ化黒鉛、二酸化マンガ、酸化銅等からなる正極活物質、非水電解液を用いた非水電解液電池に関し、耐漏液性及び保存性能を大幅に向上させることを目的とするものである。

従来、この系の電池は、製造後保存日数が経過するに従い、漏液発生率が増大したり、自己放電が進行し、保存後の容量が可成り低下する欠点があった。これらの欠点は封口構造の不完全によるものが圧倒的に多く、扁平型、円筒型、細型いずれの形状の電池においても、完全密封すれば、これらの欠点は殆んど解消される。

従来から電池を完全密封する目的で、種々の試みがなされたが、上記欠点を完全解消するには至らなかった。その一例として扁平型非水電解液電

池につき述べる。従来の電池は、第1図、第2図に示すような構造であり、完全密封することを目的として、ケース2を封口金型で第2図のように曲げることにより、合成樹脂製の絶縁封口リング3のa部、b部を20〜50%変形圧縮し、封口板1とケース2とで封口リングを挟みこむ構造をとっていた。更に封口を完全にする目的で封口リングと陽極ケースの相対する部分7及び封口リングと陰極封口板との相対する部分7'にポリブデン或いはポリイソブチレン等の高分子シール材9を塗布或いは充填していた。しかしながらこの系の電池においては、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン等を単体或いは混合溶液とし、これにホウフッ化リチウムや炭素塩酸リチウムを溶解したものを電解液8として一般に使用しており、これらはいずれも揮発性の有機溶媒であるため、電池製造後の保存中に上記シール材が少しづつではあるが、溶媒に溶解したり、膨潤軟化する欠点があり、その結果長期保存後において、電解液がシール部である7及び7'の

部分を経由して漏出し、耐漏液性能が著しく劣っていた。又、上記シール材の溶解・膨潤軟化現象は、高温に保存される程、その傾向が顕著になり、45℃保存、60℃保存、高温-低温サイクル試験等の扁平型電池における一般的漏液試験方法において、上記シール材が電池外へ押し出されたり、耐漏液性能が著しく悪化するという欠点があった。

本発明は、上記欠点を改良するものであり、以下本発明の一実施例を図面と共に説明する。

第1図およびそのA部の拡大図を示す第2図において、1は負極リチウム5を圧着した封口板であり、その容器内にポリプロピレンからなるセパレータ6と、フッ化黒鉛、二酸化マンガン、酸化銅等を正極活性物質とした成型正極合剤4を載置し、プロピレンカーボネート及びジメトキシエタンを主成分とする非水電解液8を封入し、封口リング3と陽極ケース2とが相対する部分7と封口リング3と封口板1とが相対する部分7'に、例えばビッチと鉱物油との混合物からなる柔軟性、密着性のある封止剤9を隙間なく介在せしめ、陰極封

口板1と陽極ケース2とで、封口リング3を挟みこんで完全に密封したものである。

本発明によるビッチと鉱物油との混合物は適切な配合比とすることにより、封止剤として具備すべき次の諸条件をすべて満足させることができる。

①電池の保存中に有機電解液に溶けたり、膨潤軟化しないこと。②合成樹脂製絶縁封口リング3が溶融又は軟化・変形しないような温度で、封口リング3と陽極ケース2とが相対する部分7及び封口リング3と陰極封口板1とが相対する部分7'に隙間なく塗布或いは充填できること。③封口リング3、陽極ケース2、陰極封口板1のいずれにも、強固に液密的に密着することである。

ビッチに混合する鉱物油は、ビッチに柔軟性と強い密着性を与えるためのものであり、従ってその作用効果からみて、長期の保存後も、揮発、減量するものであってはならない。

本発明による鉱物油又は植物油を6〜20重量%混合したビッチ主体の封止剤は、従来封止剤として使用されていたポリブデンやポリイソブチレ

ン等の高分子化合物に比べ、非水電解液電池等に用いられる有機電解液に接しても極めて溶解しにくく、かつ膨潤しない特長がある。

又、45℃乃至60℃という高温においても、ポリブデンやポリイソブチレン等に比較して、流動性が少なく、かつ金属及び樹脂等への密着性に優れているので、電池外に流出せず、非常に優れた耐漏液性能を示す。

第3図に、鉱物油及び植物油を種々の割合に混合したビッチ主体の封止剤を封口部に充填してなる電池についての漏液試験結果を示す。なお、この第3図においてそれぞれのサンプルは200個とし、

(a)は鉱物油を混合したビッチ主体の封止剤を備えた電池の常温で100日保存後の漏液率、

(b)は(a)と同じ封止剤を備えた電池の45℃で100日保存後の漏液率、

(c)は(a)と同じ封止剤を備えた電池の高温(60℃)と低温(-10℃)での保存をくり返すサイクル試験(MIL-STD 202D-106C)を10日実施

後、常温で90日間放置した後の漏液率、

(d)は(a)と同じ封止剤を備えた電池を60℃で100日保存後の漏液率、

(e')は植物油を混合したビッチ主体の封止剤を備えた電池の高温(60℃)と低温(-10℃)でのサイクル試験における漏液率を示す。

この第3図から明らかなように、鉱物油、植物油いずれを使用した場合でも、その混合比率が5~20重量%の範囲が耐漏液性能が非常に優れており、前記油脂が5重量%よりも少量及び20重量%よりも多量の混合の場合には、いずれも高い漏液率を示した。

これは、ビッチ単体、もしくは鉱物油又は植物油の混合率が5重量%よりも少ない配合比率の領域では、封止剤としての柔軟性に乏しく、又封ロリング、電池ケース、封口板のそれぞれに対する密着力が弱く、剝離しやすいため、封口板と封ロリングとの間、及び電池ケースと封ロリングとの間から電解液が容易に漏出し、漏液率が高くなっているものと考えられる。

(i) ビッチとしてブロンアスファルト10-20(温度25℃における針入度10~20m/m、試験法はJIS-K-2207による)90重量部に対し、石油の分留残渣である鉱物油(ゴム用或いは印刷インキ用の可塑剤、軟化剤として使用されているプロセスオイル。商品名モービルゾール22、モービル石油(株)製)10重量部を均一に溶解、混合したものを封止剤に用いた。この封止剤を実際に所定の部分に塗布或いは充填する場合は、合成樹脂製封ロリング3が軟化しない温度60℃以下で塗布或いは充填する必要があるため、封止剤の流動性をあげる目的で、上記混合物1重量部を有機溶剤、例えばトルエン或いはトルエンと石油ベンジンとの混合物2重量部に均一に溶解・混合したものを使用し、塗布或いは充填後、有機溶剤のみを蒸発・乾燥させた。

(ii) ビッチとしてブロンアスファルト20-30(温度25℃における針入度20~30m/m)95重量部に対し大豆油5重量部を均一に溶解・混合する。この混合物1重量部を、前記有機溶剤2重

一方、鉱物油又は植物油の混合比率を20重量%よりも多くすると、封止剤の柔軟性、金属等への密着性は良好となるが、反面高温での流動性が出てくるため、45℃或いは60℃といった高温に保存すると、容易にこの封止剤が軟化、流動して電池外に流出し、封止剤としての役目を果たさなくなるため、電池の漏液率が非常に高くなるものと考えられる。

又、混合物として鉱物油を用いた場合と、植物油を用いた場合の封止剤としての効果は、配合比率が5~20重量%の範囲では、いずれの配合比率においても鉱物油を用いた方が、良好な結果となっている。

これは、鉱物油の方が、化学的に安定で変質し難いこと、及び同一配合比率の場合においては植物油に比べ、常温での密着力、柔軟性は同等であるが、60℃といった高温での流動性が少なく、電池外に流出しにくいためであると考えられる。

上記の性質を備えた混合物として以下2、3の例を挙げて説明する。

量部に均一に溶解・混合したものを所定部分に塗布或いは充填した後、有機溶剤のみを蒸発・乾燥させた。

上記のような充填物を、合成樹脂製封ロリング3と電池ケースとが相対する部分7、及び封ロリング3と封口板1とが相対する部分7'に隙間なく充填すれば、この充填物は封ロリング3、電池ケース2、及び封口板1のいずれに対しても密着が極めて良好であり、かつ電解液に溶解しないため、封口部の気密性は十分に保持される。従って、電池の耐漏液性能は大巾に向上し、更に保存中の電解液の逸散がないので、保存性能も大巾に向上する。

次に前記(i)に示した本発明の封止剤を使用した封口構造をもつ扁平型非水電解液電池Aと、従来のポリイソブチレンを封止剤として使用した同型電池Bの保存後の放電性能比較、及び耐漏液性能比較を第1表、第2表に示す。なおA、Bいずれの電池も外径23.0m/m、電池高さ2.0m/mのものとした。

但し、放電性能は20℃の温度下で、30KΩ¹¹の負荷を接続して連続放電を行ない、2.4Vに電圧低下するまでの累積平均放電持続時間で示した。又耐漏液性能については①45℃で100日間放置後の漏液電池個数、②60℃で100日間放置後の漏液電池個数、③高温(60℃)と低温(-10℃)とのサイクル試験(MIL-STD 202D-106C)を10日実施後、常温で90日間放置後の漏液電池個数をそれぞれ示した。

第 1 表

電池 \ 保存期間	製造直後	60℃3ヶ月	45℃6ヶ月	常温1年後
A	1200時間	1150	1150	1200
B	1200時間	900	1050	1100

第 2 表

電池	試験 条件	45℃100日 保存後	60℃100日 保存後	サイクル試験後
A		0 / 200	2 / 200	0 / 200
B		34 / 200	92 / 200	40 / 200

正極端子2bを固定したものである。¹³

又、第5図の細型電池では正極端子を兼ねた細長い筒状の電池ケース2と合成ゴム製のスリーブ状絶縁封口体3bとの間、及びこの封口体と負極端子をなす負極集電棒1'との間にそれぞれ封止剤9aを介在したものである。

これらの構造であっても、前述した扁平型電池と同様、優れた耐漏液性と保存性能が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における扁平型非水電解液電池の断面図、第2図は第1図A部の拡大断面図、第3図は封止剤のビッチに対する鉱物油又は植物油の配合比と、電池の漏液率との関係を示す図、第4図は本発明の他の実施例である円筒型非水電解液電池の半截側面図、第5図は同じく細型非水電解液電池の半截側面図である。

1 …… 負極端子を兼ねた封口板、1a …… 負極端子を兼ねた電池ケース、1' …… 負極端子兼集電棒、2 …… 正極端子を兼ねた電池ケース、2a …… かしめ鉄、2b …… 正極端子、3 ……

上記の実施例より明らかなように、本発明は扁平型非水電解液電池において、合成樹脂製封口リングと電池ケースとが相対する部分、及び封口リングと封口板とが相対する部分に、ビッチを主体とし、これに5〜20重量%の不乾性鉱物油又は不乾性植物油を混合した金属等への密着性が極めて良く、かつ有機電解液に溶解しない封止剤を介在したものである。従って電池の気密性は良好に保たれるとともに電解液の漏出を防止して、保存性能並びに耐漏液性能を大巾に向上させることができた。

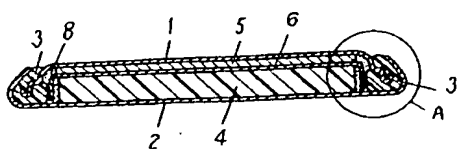
なお、このような封止剤の使用は扁平型電池だけでなく、第4図に示す円筒型非水電解液電池及び第5図に示す細型非水電解液電池の封口部に同様に適用することができる。

第4図の円筒型電池では、負極端子を兼ねた電池ケース1aと円盤状の樹脂製封口板3aとの間及びこの封口板にかしめ固定された正極の内部端子であるアルミニウム製かしめ鉄2aとの間に封止剤9aをそれぞれ介在させ、かしめ鉄2a上に

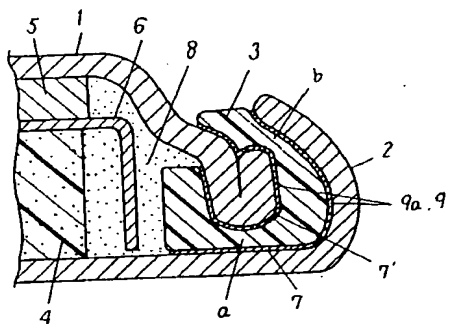
…… 絶縁封口リング、3a …… 封口板、3b …… スリーブ状封口体、4 …… 正極合剤、5 …… 負極、6 …… セパレータ、8 …… 非水電解液、9a …… 封止剤。¹⁴

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

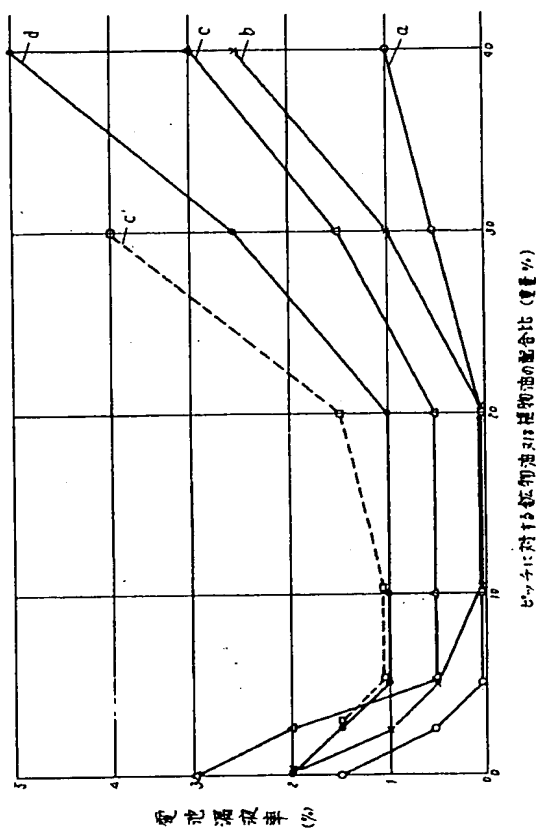
第 1 図



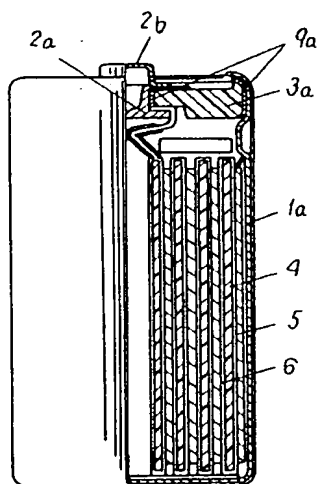
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

